

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/023070 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 9/02

Akazienweg 17, 67434 Neustadt (DE). VILL, Karl
[DE/DE]; Wilhelm Busch Str. 18, 67117 Limburgerhof
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10018

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. September 2002 (06.09.2002)

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CN, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 43 948.2 7. September 2001 (07.09.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): PABST, Gunther
[DE/DE]; Gaussstr. 12, 68165 Mannheim (DE). ADAMS,
Stefan [DE/DE]; Wissmannstr. 77, 67065 Ludwigshafen
(DE). SEITZ, Andreas [DE/DE]; Otto-Dill-Str. 1,
67134 Birkenheide (DE). LUNKWITZ, Ralph [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYISOBUTENE AS SUBSTITUTE FOR WOOL FAT IN STUFFING AGENTS FOR THE PRODUCTION OF
LEATHER, THE STUFFING AGENT, THE USE THEREOF AND THE PRODUCED LEATHER

(54) Bezeichnung: POLYISOBUTEN ALS AUSTAUSCHSTOFF FÜR WOLFFETT IN FETTUNGSMITTELN FÜR DIE LEDE-
RERZEUGUNG, DIE FETTUNGSMITTEL, IHRE VERWENDUNG UND DIE ERZEUGTEN LEDER

(57) Abstract: The invention relates to the use of polyisobutene and polyisobutene derivatives as substitute for raw, purified and
optionally chemically modified wool fat and wool fat mixtures in preparations, especially in stuffing agents, for the production of
leather. The invention also relates to preparations, more particularly stuffing agents, containing polyisobutene and/or polyisobutene
derivatives and the use thereof in the production of leather. The invention further relates to a method for the production of said
preparations leather produced using said preparations.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung von Polyisobuten und Polyisobutenderivaten als Austauschstoff für
rohes und gereinigtes, gegebenenfalls chemisch modifiziertes Wollfett und Wollfettmischungen in Zubereitungen, insbesondere Fet-
tungsmitteln, für die Lederherstellung. Ferner werden beschrieben Zubereitungen, insbesondere Fettungsmittel, enthaltend Poly-
isobuten und/oder Polyisobutenderivate und deren Verwendung bei der Ledererzeugung, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser
Zubereitungen und die unter Verwendung dieser Zubereitungen hergestellten Leder.

WO 03/023070 A1

Polyisobuten als Austauschstoff für Wollfett in Fettungsmitteln für die Ledererzeugung, die Fettungsmittel, ihre Verwendung und die erzeugten Leder

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyisobuten und Polyisobutenderivaten als Austauschstoff für rohes und/oder gereinigtes, gegebenenfalls chemisch modifiziertes Wollfett und Wollfettmischungen in Fettungsmitteln für die Lederherstellung, Zubereitungen, insbesondere Fettungsmittel, enthaltend Polyisobuten und deren Verwendung bei der Ledererzeugung, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Zubereitungen und die unter Verwendung dieser Zubereitungen hergestellten Leder.

15

Fettungsmittel dienen bei der Lederherstellung dazu, Häute und vorgegerbte Leder geschmeidig zu machen, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zum Schutz gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen. (siehe H. Herfeld, "Bibliothek des Leders", Bd. 4, (1985), S. 13 ff., S.59 ff. Frankfurt a. M.: Umschau Verlag 1987)). Sie sollen die einzelnen Hautfasern mit einem dünnen Fettfilm überziehen, um sie voneinander zu isolieren und gegeneinander beweglich zu erhalten, sollen aber andererseits die Zwischenräume zwischen den Fasern nicht vollständig ausfüllen, weil sonst die Porosität und die Atmungsaktivität des Leders beeinträchtigt wird.

25

Handelsübliche Fettungsmittel bestehen in der Regel aus fettenden Substanzen, wie nativen Fetten, fetten Ölen, Wachsen, Harzen und deren Derivaten und/oder Erdölfraktionen und deren Folgeprodukten, und wachsartigen Produkten wie „Wollfett“, in roher, gereinigter und/oder zubereiteter (Lanolin) Form. Die fettenden Substanzen können gewünschtenfalls chemisch modifiziert sein, d.h. in einer abgewandelten chemischen Struktur vorliegen.

30

Meist werden Kombinationen von unmodifizierten fettenden Substanzen, sogenannten Neutralfetten, und chemisch modifizierten fettenden Substanzen zur Fettung eingesetzt.

Die chemische Modifizierung der fettenden Stoffe besteht in der Regel darin, daß die in diesen Stoffen enthaltenen Doppelbindungen zumindest teilweise Additionsreaktionen oder Oxydationsreaktionen unterworfen werden. Häufig ausgeführte Modifizierungen bestehen beispielsweise in der Addition von Sulfiten, wobei Sulfonsäuregruppen in die Fettsubstanz eingeführt werden, oder in der Luftoxydation, wobei Sauerstofffunktionen eingeführt werden und teilweise auch Oligomerisationen eintreten. Es sind aber auch (Teil-)Verseifung der Fettstoffe, Umesterungen und dergleichen Modifizierungsreaktionen möglich.

Ziel dieser chemischen Modifizierungen ist es, die Anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der fettenden Stoffe, wie zum Beispiel Hydrophilie, Hydrophobie, Löslichkeit Dispergiervermögen, Penetrations- und Verankerungseigenschaften, speziellen Einsatzzwecken bzw. den Forderungen der Anwender optimal anzupassen.

Wollfett ist in seiner rohen und/oder chemisch modifizierten, insbesondere aber in seinen gereinigten oder zubereiteten Formen (Lanolin), auf dem Gebiet der Lederherstellung von großer Bedeutung. Dort wird Wollfett, insbesondere Lanolin, als Neutralfett verwendet. Zu der fettenden und füllenden Wirkung kommt ein gewisser Hydrophobieeffekt hinzu.

Wollfett (Lanolin), im Hinblick auf seine Zusammensetzung zutreffender als Wollwachs zu bezeichnen, ist ein fettartiges Sekret aus den Talgdrüsen von Schafen, das sich in deren Wolle absetzt und daraus durch aufwendige und damit teure Reinigungsverfahren gewonnen wird. Rohes Wollfett (Lanolin) ist ein schmieriges, übelriechendes, gelbbraunes Gemisch verschiedener Ester der Palmitinsäure, Cerotinsäure, Hexansäure, Ölsäure, Lanocerinsäure, Myristinsäure und Lanopalminsäure mit Cholesterin, Lanosterin, Agnosterin, die im Gemisch auch als Isocholesterin bezeichnet werden, 1 -Hexadecanol und Cerylalkohol. Insgesamt sind im Wollfett über 30 verschiedene Fettsäuren und aliphatische Triterpenoid- und Steroid-Alkohole identifiziert worden. Die übelriechenden und färbenden Bestandteile des Rohwollfettes werden bei der Gewinnung durch Oxidation größtenteils zerstört. Das so erhaltene, reine wasserfreie Wollfett (Wollwachs) ist eine hellgelbe, durchscheinende Masse, von schwachem, angenehmen Geruch mit einer Dichte

von 0,924 bis 0,960, einem Schmelzpunkt von 36 bis 41°C, einer Verseifungszahl von 95 bis 120, einer Jodzahl von 15 bis 30.

Das im Handel erhältliche „Lanolin“ stellt ein Gemisch dar, das man durch Zusammenschmelzen von etwa 65 Teilen Wollfett, etwa 20 Teilen Wasser und etwa 15

Teilen dickflüssigem Paraffin erhält. (CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995).

- 5 Als „Neutralwollwachs“ oder „Lanolin“ findet gereinigtes und hoch gereinigtes Wollfett in der Kosmetik in Cremes Verwendung, in Toilettenseifen dient es als Überfettungsmittel, in der Pharmazie wird es z.B. bei der Herstellung von Pflastern, Salben, und Suppositorien eingesetzt und beim Tablettenpressen kann es als Trennmittel dienen. Hochwertiges Lanolin, wie es in der kosmetischen und medizinischen Branche verwendet wird, hat einen Marktpreis von ca. 8 -10 DM/kg.
- 10 Weniger reines, „minderwertiges“ Lanolin wird in Fettungsmitteln als neutrale Fettungskomponente eingearbeitet.

- Durch die Verwendung von Lanolin ergeben sich aber eine Reihe von Nachteilen. Da Lanolin nativen Ursprungs ist, muss man immer mit schwankender Zusammensetzung, 15 Reinheit, und Qualität sowie mit saisonal bedingten Preisschwankungen rechnen. Dies bedeutet für die Hersteller von lanolinhaltigen Produkten eine permanente Optimierung und Überarbeitung der Einstellung ihrer Produkte, um Produkte mit gleichbleibender Qualität herstellen zu können. Last not least vermindern sich aufgrund des steigenden Bedarfs von hochwertigem Lanolin die zur Verfügung stehenden Mengen an 20 minderwertigen Lanolin, was zu einer extremen Preissteigerung des letzteren geführt hat (Von ca. 2 DM/kg auf 6-8 DM/kg).

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen synthetischen

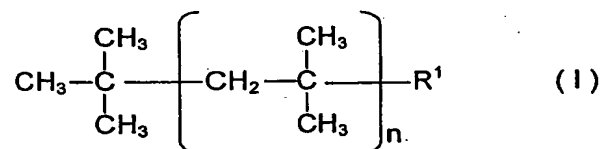
- 25 Austauschstoff für Wollfett und Wollfettgemische in roher und gereinigter und/oder chemisch modifizierter Form, insbesondere für Lanolin zu entwickeln, welcher ähnliche oder verbesserte Eigenschaften wie Wollfett, insbesondere Lanolin, besitzt, und welcher auf dem Gebiet der Lederherstellung eingesetzt werden kann.

- 30 Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass man die Nachteile des Standes der Technik durch den Austausch von rohem und gereinigtem und/oder chemisch modifiziertem Wollfett (Wollwachs) und von auf Wollfett basierenden Mischerzeugnissen durch Polyisobuten und Polyisobutenderivate überwinden kann, wobei je nach Anforderungsprofil mit niedermolekularem und/oder hochmolekularem Polyisobuten oder Polyisobutenderivaten gearbeitet werden kann.

Ein auf Wollfett basierendes Mischerzeugnis im Sinne dieser Erfindung ist beispielsweise das handelsübliche „Lanolin“.

Ein Gegenstand dieser Erfindung sind somit Fettungsmittel für die Fettung von Häuten und für die Herstellung von Leder, umfassend neutrale und/oder gegebenenfalls chemisch modifizierte native Fettungskomponenten, und einen oder mehrere Emulgatoren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Fettungskomponenten Polyisobuten und/oder Polyisobutenderivate umfassen.

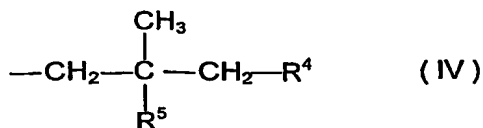
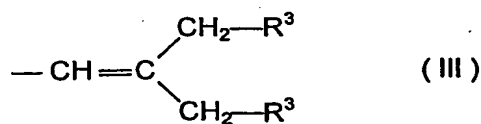
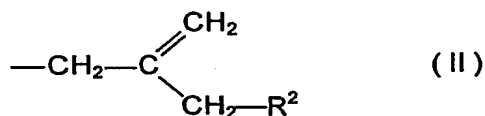
Vorzugsweise umfassen die Fettungskomponenten der erfindungsgemäßen Fettungsmittel Polyisobuten und/oder Polyisobutenderivate der Formel I



worin

n einen Wert von 8 bis 800, vorzugsweise von 12 bis 500, insbesondere von 16 bis 100, hat, und

R¹ ein Rest der Formeln II, III oder IV



ist, worin

5 R^2 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, C-Atomen ist, die durch eine oder zwei Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen im Alkoxyrest, Alkylamino- oder Dialkylamino-alkoxy-carbonyl mit insgesamt 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, C-Atomen in den Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, Amidocarbonyl, Cyan, Phenyl, Hydroxy, Poly-niederalkoxy, Niederacyloxy oder durch die zweiwertige Gruppe $-O \cdot CO \cdot O-$, mit der sie einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet, substituiert sein kann,

10 R^3 eine der für R^2 genannten Bedeutungen mit Ausnahme von Wasserstoff hat, wobei die beiden Reste R^3 gleich oder verschieden sein können,

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Hydroxy, Niederalkoxy, Polyniederalkoxy stehen oder

15 einer der Reste R^4 oder R^5 für Wasserstoff und der andere für eine Sulfatogruppe ($-OSO_3H$), eine Sulfongruppe ($-SO_3H$), eine Amino- Alkylamino- oder Dialkylaminogruppe mit insgesamt 1 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, C-Atomen in den Alkylamino- oder Dialkylamino-gruppen, oder für Gruppen der Formel $-O(C_pH_{2p})COOH$, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, bedeutet, oder deren Salze oder deren Niederalkylester mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, C-Atomen im Niederalkylrest, steht.

20 Verbindungen der Formel I können erfindungsgemäß einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Hierdurch ist eine hervorragende Anpassung der Austauschstoffe an spezifische Aufgabenstellungen möglich.

25 Polyisobuten entspricht der Formel I in der R^1 ein Rest der Formel II, mit R^2 gleich Wasserstoff, ist.

Verbindungen der Formel I in der R^1 ein Rest der Formeln II, III oder IV und R^2 ungleich Wasserstoff ist, stellen erfindungsgemäß einzusetzende Polyisobutenderivate dar..

30 Poly-niederalkoxygruppen entsprechen der Formel $-O(C_mH_{2m}O)_xH$, wobei m ganze Zahlen von 2 bis 4 bedeuten und x eine Zahl von 1 bis 200, vorzugsweise von 3 bis 80, bedeutet und m in den einzelnen Baugruppen der Polyether-Kette unterschiedlich sein kann.

Niederacyloxygruppen weisen insgesamt 2 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, C-Atome auf. Beispiele für Niederacyloxygruppen sind die Acetyloxy-, die Propionyloxy- und die Butyryloxygruppe.

- 5 Bevorzugt für den erfindungsgemäßen Einsatz ist Polyisobuten selbst (Formel I, R^1 = Gruppe der Formel II worin R^2 Wasserstoff ist) und solche Verbindungen der Formel I, in denen R^1 ein Rest der Formel II oder III, insbesondere der Formel II ist, wobei R^2 eine der oben genannten Bedeutungen mit Ausnahme von Wasserstoff hat.

- 10 Ferner sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen die für R^2 und/oder R^3 stehenden Alkylreste Carboxyl- oder Carboxylatgruppen oder funktionelle Derivate derselben, wie z. B. Nitrile, Amide und insbesondere Ester oder Anhydride, aufweisen, wobei Alkyl-(1)- und Alkyl-(2)-Reste besonders bevorzugt sind, bei denen die besagten Substituenten in der 1- oder der 2-Position an den Alkylrest gebunden sind.

- 15 Beispiele für substituierte Alkylgruppen, die für R^2 oder R^3 stehen können, sind:

- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, – $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, – $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,
 – $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$, – $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ – $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$, – $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$,
 – $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{C}_2\text{H}_5$, – $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$, – $\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{COOH}$, und/oder deren
 Salze, Amide oder Nitrile, – $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, – $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$,
 20 und/oder deren Salze und/oder deren innere Anhydride, – $\text{CH}(\text{Phenyl})\text{CH}_2\text{COOH}$, –
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und dessen Ethoxylierungs- oder Propoxylierungs- oder
 Butoxylierungsprodukte.

- 25 Polyisobuten selbst wird großtechnisch in hohem Umfang in verschiedenen Typen, die sich durch ihr Molekulargewicht unterscheiden, hergestellt und unter verschiedenen Bezeichnungen, z.B. als [®]Oppanole und [®]Glissopale, in den Handel gebracht. Die Herstellung erfolgt in der Regel durch Polymerisation von Isobuten in Gegenwart von Friedel-Crafts Katalysatoren wie Bortrifluorid oder Aluminiumchlorid.

- 30 Polyisobutenderivate der Formel I, die in Resten R^2 und/ oder R^3 Carboxylgruppen oder deren funktionelle Derivate aufweisen, werden zweckmäßigerweise aus Polyisobuten durch En-Reaktion hergestellt, d.h. durch Umsetzung von Polyisobuten des gewünschten Molgewichts oder von Verbindungen der Formel I in denen R^1 ein Rest der Formel II ist, mit Enophilen, die die gewünschten Substituenten enthalten. Für diese Umsetzung geeignete Enophile sind beispielsweise:

Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, Angelica- bzw. Tiglinsäure, Zimtsäure, Maleinsäure, Citraconsäure oder deren Ester mit Alkanolen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen oder mit Alkylamino- oder Dialkylaminoalkanolen mit 2 bis 4 C-Atomen in den Alkylamino- bzw. Dialkylaminogruppen, deren Amide oder deren
5 Nitrile, Maleinsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid.

Für die Herstellung von Polyisobutenderivaten, die in den Resten R^2 oder R^3 keine Carboxylgruppen oder funktionelle Derivate derselben aufweisen, werden entsprechend substituierte Enophile mit Polyisobuten oder von Verbindungen der Formel I in denen R^1 ein Rest der Formel II ist, umgesetzt. Ist beispielsweise R^2 und/oder R^3 ein Phenethylrest, so kann Styrol als Enophil eingesetzt werden, ist R^2 und/oder R^3 ein Acyloxyalkylrest, z.B.
10 ein Acetoxyethylrest, so kann Vinylacetat als Enophil dienen. Verseifung der Acyloxygruppe und gegebenenfalls anschließende Alkoxylierung mit Alkylenoxiden führt zu Resten R^2 und R^3 , die eine Hydro- oder Poly-niederalkoxygruppe aufweisen.

Die Bedingungen der En-Reaktion sind bekannt. Bei Einsatz von weniger reaktiven Enophilen kann die Reaktion gewünschtenfalls in bekannten Weise durch Zusatz von
15 Friedel-Crafts-Katalysatoren, z.B. Bortrifluorid oder Aluminiumchlorid, erheblich beschleunigt werden.

Verbindungen der Formel I, in der R^1 ein Rest der Formel IV ist, sind aus Polyisobuten auf verschiedenen, in der folgenden Tabelle beispielhaft angegebenen, an sich bekannten
20 Wegen zugänglich:

25

30

Tabelle: Herstellung von Verbindungen der Formel I.

Verbin- dung Nr.	R4	R5	Verfahren
1	H	H	Hydrierung
2	H	OH	Direkte oder indirekte Anlagerung von Wasser
3	OH	H	
4	OH	OH	Epoxidierung und Ringöffnung
5	H	Niederalkoxy	Anlagerung von Alkanol
6	Niederalkoxy	H	
7/8	Polynieder- alkoxy/H	H/Polynieder- alkoxy	Alkoxylierung von Nr.2 oder 3
9/10	H/Amino-gruppen	Aminogrup- pen/H	Anlagerung von Amin.
11/12	OH/Amino-gruppen	Aminogrup- pen/OH	Epoxydierung und Umsetzung mit Amin; Hypohalogenit-Anlagerung zum Halohydrin und Umsetzung mit Amin.
13/14	-O(C _p H _{2p})COOH/ OH	OH/ -O(C _p H _{2p})COOH	Epoxydierung und Umsetzung mit α- Halogen-carbonsäure(derivate)n.
15/16	H/ -OSO ₃ H	-OSO ₃ H/H	Addition von Schwefelsäure.
17/18	H/ -SO ₃ H	-SO ₃ H/H	Addition von Sulfit

5 Neutrale Fettungskomponenten sind Substanzen von fettartigem Charakter mit längeren oder langen Alkylresten, die keine anionischen oder kationischen Gruppen aufweisen, wie zum Beispiel Weißöl, Paraffine, native Öle, Silikone oder Wollwachs.

Eine häufig als neutrale Fettungskomponente eingesetzte Substanz ist „Lanolin“.

10 Das in Lederfettungsmitteln enthaltene rohe oder gereinigte und/oder chemisch modifizierte Wollfett (Wollwachs) oder Lanolin kann sowohl vollständig als auch teilweise

durch Polyisobuten und/oder die erfindungsgemäß als Austauschstoff einzusetzenden Polyisobutenderivate ersetzt werden. Daher ist es möglich, daß auch erfindungsgemäße, Polyisobuten oder Polyisobutenderivate enthaltende Fettungsmittel als Fettungskomponente neben diesen Austauschstoffen auch noch das besagte, gegebenenefalls chemisch modifizierte Wollfett bzw. Lanolin enthalten.

Gegebenenfalls chemisch modifizierte native Fettungskomponenten weisen einen aliphatischen Rest mittlerer oder hoher Kettenlänge und eine oder mehrere hydrophile Gruppen, vorzugsweise anionischen Charakters auf. Komponenten dieser Art, die keiner chemischen Modifizierung bedürfen, sind beispielsweise Carbonsäuren mittlerer und großer Kettenlänge, wie beispielsweise Ölsäure.

Als chemisch modifizierte native Fettungskomponenten können beispielsweise sulfatierte oder teilsulfatierte langkettige aliphatische Verbindungen, die eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten, eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise dienen als native Fettungskomponenten Fettstoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, insbesondere Glyceride natürlicher Fettsäuren mit einem ausreichenden Anteil ungesättigter Säuren.

Gut geeignete Fettstoffe sind pflanzliche und tierische Fette und Öle mit einer Jodzahl von ca.10 bis ca. 200. Im unteren Abschnitt dieses Bereichs finden sich z.B. Stearin und Tungöl, im oberen Abschnitt insbesondere die Fischöle und das Chaulmoograöl.

Die Auswahl der Fettstoffe richtet sich unter anderem auch danach, für welchen speziellen Zweck die erfindungsgemäße Mischung eingesetzt werden soll. So kann sich z.B. der Einsatz von Fischölen für die Herstellung von Feinlederwaren verbieten, wegen des diesen Fetten anhaftenden Geruchs.

Bevorzugt sind Fettstoffe mit Jodzahlen von ca. 30 bis ca. 120, insbesondere von 40 bis 85. Beispiele für besonders bevorzugte Fettstoffe sind Talgsorten unterschiedlicher Genese, Knochenöl, Nitöl, Klauenöl, Lardöl, Triolein, Rapsöl, Olivenöl, Nußöl und Ricinusöl.

Die Sulfatierungsprodukte der ein- oder mehrfach ungesättigten Fettstoffe bilden sich durch die Reaktion der in den Fettstoffen vorhandenen olefinischen Doppelbindungen mit

den Sulfatierungsreagenzien. Dabei können alle in den Fettstoffen vorhandenen Doppelbindungen oder nur ein Teil derselben in Reaktion treten.

Besonders günstig für den erfindungsgemäßen Einsatz ist beispielsweise oxidiertes Triolein.

In die Gruppe der chemisch modifizierten nativen Fettungskomponenten ist auch chemisch modifiziertes Wollfett (Wollwachs) einzuordnen.

5 Als Emulgatoren können die erfindungsgemäßen Fettungsmittel alle in Gerbmitteln, bekannten Fettungsmitteln und anderen bei der Lederherstellung verwendeten Hilfsmitteln üblichen Emulgatoren enthalten. Zweckmäßigerweise werden in den erfindungsgemäßen Fettungsmitteln nichtionische oder anionische Substanzen als Emulgatoren eingesetzt, vorzugsweise Fettalkohole (d.h. Alkoholgemische mit 10 bis 25 C-Atomen) oder oxalkylierte Fettalkohole mit 5 bis 100 Alkylenoxidgruppen oder deren Sulfate oder
10 Phosphate.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, Emulgatorenkombinationen einzusetzen, beispielsweise Kombinationen bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen mit weniger als 15 vorzugsweise weniger als 10 Alkylenoxydeinheiten und/oder alkoxylierten Fettalkoholen mit mehr als 20 vorzugsweise 20 bis 40 Alkylenoxydeinheiten und/oder
15 Fettalkoholen mit mehr als 60 Alkylenoxideinheiten.

Zweckmäßigerweise enthalten die erfindungsgemäßen Fettungsmittel neutrale und/oder gegebenenfalls chemisch modifizierte native Fettungskomponenten in einem Anteil von 0 bis 97, vorzugsweise 8 bis 85, insbesondere 25-67 Gew.-%,
20 eine oder mehrere Verbindungen der Formel I in einem Anteil von insgesamt 2 bis 90, vorzugsweise 13 bis 80, insbesondere 30 bis 65 Gew.-%, und einen oder mehrere Emulgatoren, in einem Anteil von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12, insbesondere von 3 bis 9 Gew.-%.

25 In der Regel bestehen dabei 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-%, insbesondere 80 bis 100 Gew.-% der neutralen Fettungskomponenten und/oder 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0 bis 70 Gew.-% der gegebenenfalls chemisch modifizierten nativen Fettungskomponenten aus Polymeren der Formel I.

30

Mit besonderem Vorteil sind die Verbindungen der Formel I erfindungsgemäß in solchen Fettungsmitteln enthalten, die herkömmlicherweise Wollfett in roher oder gereinigter und/oder chemisch modifizierter Form oder in Form von Zubereitungen (Lanolin) enthalten. In diesen Fettungsmitteln können sie als Austauschstoff die Wollfettanteile ganz
35 oder teilweise ersetzen. Es ergeben sich hierbei nicht nur Preisvorteile, sondern die

Unabhängigkeit von Schwankungen der Wollfettqualität sichert auch eine hohe konstante Qualität der Fettungsmittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von polyisobutenhaltigen Fettungsmitteln durch Mischen

- (a) mindestens einer, gegebenenfalls chemisch modifizierten, nativen Fettungskomponente und
- (b) einer Polyisobuten und oder Polyisobutenderivate umfassenden Komponente in Gegenwart
- (c) eines oder mehrerer Emulgatoren und Homogenisieren der so erhaltenen Dispersion.

Die Mengenverhältnisse der zu mischenden Komponenten a) b) und c) ergeben sich aus den obigen Zusammensetzungsangaben der erfindungsgemäßen Fettungsmittel.

15

Es ist von Vorteil, die Mischung der Ingredienzien der erfindungsgemäßen Fettungsmittel in einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser auszuführen.

Für die Homogenisierung können bekannte Aggregate eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polyisobuten und/oder Polyisobutenderivaten, vorzugsweise solchen der Formel I, als Austauschstoff für rohes und gereinigtes und/oder chemisch modifiziertes Wollfett (Wollwachs) und für auf Wollfett basierende Mischerzeugnisse (z. B. „Lanolin“) in Zubereitungen für die Behandlung von Häuten und für die Lederherstellung.

25

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fettungsmittel bei der Lederherstellung zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und

Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der

erfindungsgemäßen Fettungsmittel zum Fetten von Häuten, sowie ein Verfahren zum Fetten von Häuten unter Einsatz von Fettungsmitteln, bei dem man als Fettungsmittel direkt Polyisobuten und oder Polyisobutenderivate, insbesondere solche der Formel I, in der Alleinanwendung oder in Kombination mit anderen Fettungsmitteln, zweckmäßigerweise in Form von wäßrigen Emulsionen, benutzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren, erfindungsgemäßen Fettungsmittel können bei der Anwendung mit bekannten handelsüblichen Fettungsmitteln, nativen, synthetischen und/oder polymeren Ursprungs kombiniert werden. Mit Hilfe solcher Kombinationen lassen sich spezielle Effekte auf dem hergestellten Leder erzeugen.

Die Bedingungen der Nachgerbung sind für die erfindungsgemäßen Produkte die gleichen wie allgemein üblich. Es kann sowohl auf Basis von wet blue als auch auf Basis von wet white gearbeitet werden. Die Nachgerbung erfolgt - bezogen auf das Falzgewicht - mit 50 bis 100 Gewichtsprozent Wasser und 0,5 bis 20 Gewichtsprozent Fettungsmittel bei 20 bis 60°C und einem pH-Wert von 3,0 bis 7,5.

Das Gerben von Häuten unter Einsatz erfindungsgemäßer Fettungsmittel führt zu gleichen oder verbesserten Ergebnissen wie bei Benutzung von wollfett- bzw. lanolinhaltigen Fettungsmitteln.

Durch die Verwendung von Polyisobuten bzw. Polyisobutenderivaten anstelle von Lanolin ist jedoch eine verbesserte, konstantere Qualität der damit hergestellten Leder möglich. Außerdem eröffnet der erfindungsgemäße Einsatz der Verbindungen einen zweiten, unabhängigen Weg zur Fettung von Leder, der den Lederhersteller von Preisschwankungen und eventuellen Engpässen des Wollfett-Marktes unabhängig macht.

Im Hinblick auf die neue wertvolle Kombination wünschenswerter Eigenschaften der unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Fettungsmittel hergestellten Leder stellen auch diese einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

30

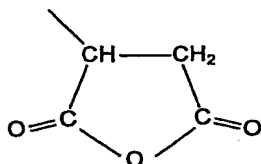
Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1, Herstellung einer Verbindung der Formel I.

In einem mit Rührer, Thermometer und luftgekühlten Rückflußkühler ausgerüsteten 4-Liter Dreihals-Rundkolben werden 800 ml o-Dichlorbenzol, 1000 g eines Polyisobutens mit der relativen Molekülmasse von ca.1000, und 100 g Maleinsäureanhydrid miteinander
5 verrührt. Die Mischung wird 24 Std. unter Rühren zum Rückfluß erhitzt.

Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt und im Wasserstrahlvakuum das o-Dichlorbenzol aus der Mischung abdestilliert.

10 Man erhält ca. 1100g einer rohen Verbindung der Formel I, in der R¹ der Formel II entspricht und R² eine Bernsteinsäureanhydrid-Gruppe der Formel



15

ist.

Das Produkt kann ohne weitere Reinigung erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Gewünschtenfalls kann der Anhydridring des Produkts durch Erwärmen mit Alkalilösung (Sodalösung oder verdünnte Natronlauge) zu einer Gruppe der Formel

20 $-\text{CH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$ geöffnet werden.

Beispiel 2, Herstellung einer Verbindung der Formel I.

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 100 g
25 Maleinsäureanhydrid 200 g dieser Substanz eingesetzt werden und die Reaktionsdauer auf 30 Std. erhöht wird.

Man erhält ca. 1200 g einer rohen Verbindung der Formel I, in der R¹ der Formel III entspricht und R³ Bernsteinsäure-Anhydrid-Gruppen der in Beispiel 1 angegebenen Formel sind.

30 Das Produkt kann ohne weitere Reinigung erfindungsgemäß eingesetzt, oder wie in Beispiel 1 beschrieben, alkalisch hydrolysiert werden.

Beispiel 3, Herstellung einer Verbindung der Formel I.

5 In einem mit Rührer, Thermometer und wassergekühlten Rückflußkühler ausgerüsteten 4-Liter Dreihals-Rundkolben werden 800 ml trockenes o-Dichlorbenzol, 1000 g eines Polyisobutens mit der relativen Molekülmasse von ca.1000, und 100 g Acrylsäureethylester miteinander verrührt. Die Mischung wird 24 Std. unter Rühren zum Rückfluß erhitzt.

10 Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt und im Wasserstrahlvakuum das o-Dichlorbenzol und der nicht umgesetzte Acrylsäureester aus der Mischung abdestilliert.

Man erhält ca. 1050g einer Mischung von ca. 40 Gew.-% Polyisobuten und ca. 60 Gew.-% einer Verbindung der Formel I, in der R¹ der Formel II entspricht und R² Gruppen der Formel

15 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ und $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ sind. Das Mischprodukt kann ohne weitere Reinigung erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Beispiel 4, Herstellung eines Fettungsmittels.

20 In einem Reaktor werden 23 kg eines Polyisobutens mit der relativen Molekülmasse von ca.

1000 mit 3 kg eines mit 25 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkohol, 0,5 kg eines mit 80 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkohol, 4 kg Ölsäure und 23 kg eines sulfitierten, oxidierten Triolein gemischt und auch 60°C erwärmt. Dann werden 47 kg Wasser und 1 kg
25 eines mit 7 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkohols hinzugegeben. Diese wässrige Emulsion wird durch einen Homogenisator geleitet, um eine feinteilige, stabile Emulsion zu erhalten.

Beispiel 5, Herstellung eines Fettungsmittels.

30

In einem Reaktor wird ein Gemisch aus 16 kg eines Polyisobutens mit der relativen Molekülmasse von ca. 1000 und 7 kg eines Polyisobutens mit der relativen Molekülmasse

- von ca. 60000 mit 3 kg eines mit 25 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkohol, 0,5 kg eines mit 80 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkohol, 4 kg Ölsäure und 23 kg eines sulfitierten, oxidierten Triolein gemischt und auch 60°C erwärmt. Dann werden 47 kg Wasser und 1 kg eines mit 7 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkohols hinzugegeben.
- 5 Diese wässrige Emulsion wird durch einen Homogenisator geleitet, um eine feinteilige, stabile Emulsion zu erhalten.

- In analoger Weise wie in den Beispielen 4 und 5 beschrieben können auch die in den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Verbindungen zur Herstellung von Zubereitungen eingesetzt werden.
- 10

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Beispiel 4 wurde mit Lanolin anstelle von Polyisobuten nachgearbeitet.

15

Beispiel 7, Anwendungsbeispiel.

- 100 Gewichtsteile Chromrindleder der Falzstärke 2,0 bis 2,2 mm werden in 100 Gewichtsteilen Wasser von 40°C eingelegt und durch Zusatz von Natriumformiat und Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Das Leder wird bei 40°C
- 20 60 Minuten im Fass gewalkt und dann mit 200 Gewichtsteilen Wasser gewaschen.

- Danach werden 100 Gewichtsteile Wasser von 40°C und 2 Gewichtsteile handelsüblicher Polymergerbstoff, 4 Gewichtsteile handelsüblicher Harzgerbstoff und 4 Gewichtsteile handelsübliche Mimosa zugesetzt. Man walkt 90 Minuten und färbt dann das Leder in der gleichen Flotte mit 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Lederfarbstoffs. Dann wird die
- 25 Flotte gewechselt und 100 Gewichtsteile Wasser hinzugefügt. Anschließend wird mit einem Gemisch aus 4 Gewichtsteilen handelsüblichem Fettungsmittel und 2 Gewichtsteilen des Fettungsmittels aus Beispiel 4 gefettet. Danach wird die Flotte mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,5 bis 3,8 eingestellt, das Leder kurz kalt gespült
- 30 und wie allgemein üblich weiter bearbeitet. Man erhält ein Leder mit sehr guter Färbung, guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig guter Fülle und mittlerer Weichheit. Die Lederoberfläche besitzt einen schmalzigen Griff.

Beispiel 8, Anwendungsbeispiel.

Das Beispiel 7 wird wiederholt, jedoch unter Einsatz des Produktes aus Beispiel 5 anstelle des Produktes aus Beispiel 4. Das erhaltene Leder zeigt die gleichen ledertechnischen Eigenschaften wie in Beispiel 7, die Lederoberfläche besitzt jedoch einen noch schmalzigeren Griff als in Beispiel 7.

Beispiel 9, Anwendungsbeispiel.

Das Beispiel 7 wird wiederholt, jedoch unter Einsatz des Produktes aus Beispiel 6 anstelle des Produktes aus Beispiel 4. Das erhaltene Leder zeigt die gleichen ledertechnischen Eigenschaften wie in Beispiel 7.

15

20

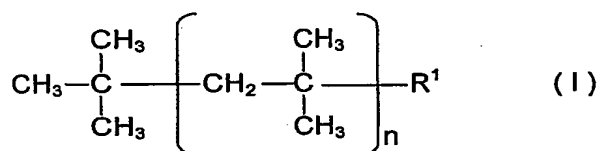
25

30

35

Patentansprüche

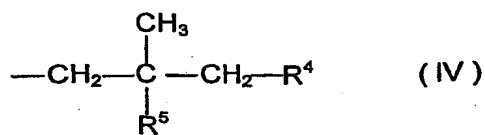
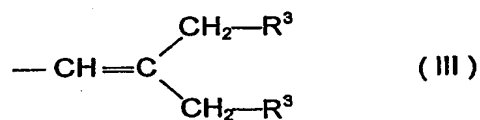
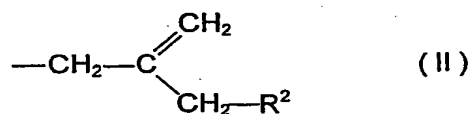
1. Fettungsmittel für die Fettung von Häuten und für die Herstellung von Leder,
umfassend
neutrale und/oder gegebenenfalls chemisch modifizierte native
Fettungskomponenten,
und einen oder mehrere Emulgatoren,
die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Fettungskomponenten Polyisobuten
und/oder Polyisobutenderivate umfassen.
2. Fettungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyisobuten
bzw. Polyisobuten-Derivate der Formel I



umfassen, worin

neinen Wert von 8 bis 800 hat, und

R^1 ein Rest der Formeln II, III oder IV



ist, worin

- 5 R^2 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen ist, die durch eine oder zwei Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoxyrest, Alkylamino- oder Dialkylamino-alkoxycarbonyl mit insgesamt 1 bis 6 C-Atomen in den Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, Amidocarbonyl, Cyan, Phenyl, Hydroxy, Poly-niederalkoxy, Niederacyloxy oder durch die zweiwertige Gruppe $-O \cdot CO \cdot O-$ mit der sie einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet, substituiert sein kann,
- 10 R^3 eine der für R^2 genannten Bedeutungen mit Ausnahme von Wasserstoff hat, wobei die beiden Reste R^3 gleich oder verschieden sein können,
- R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Hydroxy, Niederalkoxy, Polyniederalkoxy stehen oder
- 15 einer der Reste R^4 oder R^5 für Wasserstoff und der andere für eine Sulfatogruppe ($-OSO_3H$), eine Sulfongruppe ($-SO_3H$), eine Amino- Alkylamino- oder Dialkylaminogruppe mit insgesamt 1 bis 6 C-Atomen in den Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder für Gruppen der Formel $-O(C_pH_{2p})COOH$, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 7 bedeutet, oder deren Salze oder deren Niederalkylester mit 1 bis 5 C-Atomen im Niederalkylrest, steht, eingesetzt wird.
- 20
3. Fettungsmittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polymere der Formel I, eingesetzt werden, in denen R^1 ein Rest der Formel II ist und R^2 für Wasserstoff steht.
- 25 4. Fettungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie neutrale und/oder gegebenenfalls chemisch modifizierte native Fettungskomponenten in einem Anteil von 0 bis 97 Gew.-%, eine oder mehrere Verbindungen der Formel I in einem Anteil von insgesamt 2 bis 90 Gew.-%, und
- 30 einen oder mehrere Emulgatoren, in einem Anteil von 1 bis 20 Gew.-% enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung von polyisobutenhaltigen Fettungsmitteln durch Mischen mindestens einer neutralen und/oder gegebenenfalls chemisch modifizierten, nativen Fettungskomponente und

einer Polyisobuten und oder Polyisobutenderivate umfassenden Komponente in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren, und Homogenisieren und Stabilisieren der so erhaltenen Dispersion.

- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in den im Anspruch 4 angegebenen Mengenverhältnissen gemischt werden.
7. Verwendung der Fettungsmittel des Anspruchs 1 bei der Lederherstellung.
- 10 8. Verwendung der Fettungsmittel des Anspruchs 1 zum Fetten von Häuten.
9. Verfahren zum Fetten von Häuten, dadurch gekennzeichnet daß man als Fettungsmittel direkt Polyisobuten und oder Polyisobutenderivate in der Alleinanzwendung oder in Kombination mit anderen Fettungsmitteln,
15 zweckmäßigerweise in Form von wäßrigen Emulsionen, benutzt.
10. Verwendung von Polyisobuten und/oder Polyisobutenderivaten als Austauschstoff für rohes und gereinigtes und/oder chemisch modifiziertes Wollfett (Wollwachs) und für auf Wollfett basierende Mischerzeugnisse in Zubereitungen für die Behandlung
20 von Häuten und für die Lederherstellung.
11. Die unter Verwendung der Fettungsmittel des Anspruchs 1 hergestellten Leder.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/10018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C14C C08L D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 324 536 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 19 July 1989 (1989-07-19) page 2, column 1, line 8 -page 3, line 48 examples 1-4,7,10 page 4, column 5, line 53 -column 6, line 7	1,4,7-9, 11
X	GB 988 628 A (HOECHST AG) 7 April 1965 (1965-04-07) page 1, line 25 -page 2, line 82 claims 1,2,6,7; example 6	1,4,7-9, 11
X	EP 0 705 884 A (DOW CORNING) 10 April 1996 (1996-04-10) page 2, line 27 -page 4, line 30; example 1; table 1	1,2,4-8
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2003

Date of mailing of the international search report

23/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10018

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 19 937 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 16 November 1978 (1978-11-16)	5,6,10
A	page 3, paragraph 2 -page 12, paragraph 1	1,2,4, 7-9,11
	page 15 -page 16; claims 1,4,5; example 2	
A	<p>DATABASE WPI</p> <p>Section Ch, Week 199536</p> <p>Derwent Publications Ltd., London, GB;</p> <p>Class A17, AN 1995-273007</p> <p>XP002223979</p> <p>& JP 07 173346 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD), 11 July 1995 (1995-07-11)</p> <p>abstract</p>	5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10018

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0324536	A	19-07-1989	CA 1332661 A1	25-10-1994
			DE 68910539 D1	16-12-1993
			DE 68910539 T2	24-02-1994
			EP 0324536 A1	19-07-1989
			ES 2048277 T3	16-03-1994
			JP 1308500 A	13-12-1989
			KR 155544 B1	16-11-1998
			MX 170021 B	04-08-1993
			TR 25221 A	26-11-1992
			US 5457835 A	17-10-1995
			YU 2589 A1	31-12-1990
GB 988628	A	07-04-1965	NONE	
EP 0705884	A	10-04-1996	US 5514419 A	07-05-1996
			DE 69519213 D1	30-11-2000
			DE 69519213 T2	07-06-2001
			EP 0705884 A2	10-04-1996
			JP 8188688 A	23-07-1996
			US 5955536 A	21-09-1999
			US 5507960 A	16-04-1996
DE 2819937	A	16-11-1978	JP 1319782 C	29-05-1986
			JP 53139701 A	06-12-1978
			JP 60040479 B	11-09-1985
			DE 2819937 A1	16-11-1978
			GB 1565929 A	23-04-1980
			US 4193764 A	18-03-1980
JP 7173346	A	11-07-1995	NONE	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10018

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C14C9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C14C C08L D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 324 536 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 19. Juli 1989 (1989-07-19) Seite 2, Spalte 1, Zeile 8 -Seite 3, Zeile 48 Beispiele 1-4,7,10 Seite 4, Spalte 5, Zeile 53 -Spalte 6, Zeile 7	1,4,7-9, 11
X	GB 988 628 A (HOECHST AG) 7. April 1965 (1965-04-07) Seite 1, Zeile 25 -Seite 2, Zeile 82 Ansprüche 1,2,6,7; Beispiel 6	1,4,7-9, 11
X	EP 0 705 884 A (DOW CORNING) 10. April 1996 (1996-04-10) Seite 2, Zeile 27 -Seite 4, Zeile 30; Beispiel 1; Tabelle 1	1,2,4-8
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10018

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	DE 28 19 937 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 16. November 1978 (1978-11-16)	5,6,10
A	Seite 3, Absatz 2 -Seite 12, Absatz 1	1,2,4, 7-9,11
	Seite 15 -Seite 16; Ansprüche 1,4,5; Beispiel 2	
A	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 199536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1995-273007 XP002223979 & JP 07 173346 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD), 11. Juli 1995 (1995-07-11) Zusammenfassung -----	5,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/10018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0324536	A	19-07-1989	CA 1332661 A1 25-10-1994
		DE 68910539 D1 16-12-1993	
		DE 68910539 T2 24-02-1994	
		EP 0324536 A1 19-07-1989	
		ES 2048277 T3 16-03-1994	
		JP 1308500 A 13-12-1989	
		KR 155544 B1 16-11-1998	
		MX 170021 B 04-08-1993	
		TR 25221 A 26-11-1992	
		US 5457835 A 17-10-1995	
		YU 2589 A1 31-12-1990	
GB 988628	A	07-04-1965	KEINE
EP 0705884	A	10-04-1996	US 5514419 A 07-05-1996
		DE 69519213 D1 30-11-2000	
		DE 69519213 T2 07-06-2001	
		EP 0705884 A2 10-04-1996	
		JP 8188688 A 23-07-1996	
		US 5955536 A 21-09-1999	
		US 5507960 A 16-04-1996	
DE 2819937	A	16-11-1978	JP 1319782 C 29-05-1986
		JP 53139701 A 06-12-1978	
		JP 60040479 B 11-09-1985	
		DE 2819937 A1 16-11-1978	
		GB 1565929 A 23-04-1980	
		US 4193764 A 18-03-1980	
JP 7173346	A	11-07-1995	KEINE